



جمهوری اسلامی ایران
Islamic Republic of Iran
سازمان ملی استاندارد ایران

Iranian National Standardization Organization



استاندارد ملی ایران
۲۲۹۹۹
چاپ اول
۱۴۰۰

INSO
22999
1st Edition
2021

Identical with
ISO/TS 21361:
2019

فناوری نانو- روش تعیین مقدار
غلظت‌های کربن سیاه و سیلیس
بی‌شکل در گستره اندازه نانوذره در
هوای یک محیط تولیدی دارای
گردوغبار مخلوط


دارای محتوای رنگی

**Nanotechnologies — Method to
quantify air concentrations of carbon
black and amorphous silica in the
nanoparticle size range in a mixed
dust manufacturing environment**

ICS: 07.120

استاندارد ملی ایران شماره ۲۲۹۹۹ (چاپ اول): سال ۱۴۰۰

سازمان ملی استاندارد ایران

تهران، ضلع جنوب غربی میدان ونک، خیابان ولیعصر، پلاک ۲۵۹۲

صندوق پستی: ۱۴۱۵۵-۶۱۳۹ تهران - ایران

تلفن: ۵-۸۸۸۷۹۴۶۱

دورنگار: ۸۸۸۸۷۱۰۳ و ۸۸۸۸۷۰۸۰

کرج، شهر صنعتی، میدان استاندارد

صندوق پستی: ۳۱۵۸۵-۱۶۳ کرج - ایران

تلفن: ۸-۳۲۸۰۶۰۳۱ (۰۲۶)

دورنگار: ۸۱۱۴۰۸۱۱۴ (۰۲۶)

رایانامه: standard@isiri.gov.ir

وبگاه: <http://www.isiri.gov.ir>

Iranian National Standardization Organization (INSO)

No.2592 Valiasr Ave., South western corner of Vanak Sq., Tehran, Iran

P. O. Box: 14155-6139, Tehran, Iran

Tel: + 98 (21) 88879461-5

Fax: + 98 (21) 88887080, 88887103

Standard Square, Karaj, Iran

P.O. Box: 31585-163, Karaj, Iran

Tel: + 98 (26) 32806031-8

Fax: + 98 (26) 32808114

Email: standard@isiri.gov.ir

Website: <http://www.isiri.gov.ir>

به نام خدا

آشنایی با سازمان ملی استاندارد ایران

سازمان ملی استاندارد ایران به موجب بند یک ماده ۷ قانون تقویت و توسعه نظام استاندارد، ابلاغ شده در دی ماه ۱۳۹۶ وظیفه تعیین، تدوین، به روز رسانی و نشر استانداردهای ملی را برعهده دارد.

تدوین استاندارد در حوزه‌های مختلف در کمیسیون‌های فنی مرکب از کارشناسان سازمان، صاحب‌نظران مراکز و مؤسسات علمی، پژوهشی، تولیدی و اقتصادی آگاه و مرتبط انجام می‌شود و کوششی همگام با مصالح ملی و با توجه به شرایط تولیدی، فناوری و تجاری است که از مشارکت آگاهانه و منصفانه صاحبان حق و نفع، شامل تولیدکنندگان، مصرف‌کنندگان، صادرکنندگان و واردکنندگان، مراکز علمی و تخصصی، نهادها، سازمان‌های دولتی و غیردولتی حاصل می‌شود. پیش‌نویس استانداردهای ملی ایران برای نظرخواهی به مراجع ذی‌نفع و اعضای کمیسیون‌های مربوط ارسال می‌شود و پس از دریافت نظرها و پیشنهادهای در کمیته ملی مرتبط با آن رشته طرح و در صورت تصویب، به عنوان استاندارد ملی (رسمی) ایران چاپ و منتشر می‌شود.

پیش‌نویس استانداردهایی که مؤسسات و سازمان‌های علاقه‌مند و ذی‌صلاح نیز با رعایت ضوابط تعیین‌شده تهیه می‌کنند در کمیته ملی طرح، بررسی و در صورت تصویب، به عنوان استاندارد ملی ایران چاپ و منتشر می‌شود. بدین ترتیب، استانداردهایی ملی تلقی می‌شود که بر اساس مقررات استاندارد ملی ایران شماره ۵ تدوین و در کمیته ملی استاندارد مربوط که در سازمان ملی استاندارد ایران تشکیل می‌شود به تصویب رسیده باشد.

سازمان ملی استاندارد ایران از اعضای اصلی سازمان بین‌المللی استاندارد (ISO)^۱، کمیسیون بین‌المللی الکتروتکنیک (IEC)^۲ و سازمان بین‌المللی اندازه‌شناسی قانونی (OIML)^۳ است و به عنوان تنها رابط^۴ کمیسیون کدکس غذایی (CAC)^۵ در کشور فعالیت می‌کند. در تدوین استانداردهای ملی ایران ضمن توجه به شرایط کلی و نیازمندی‌های خاص کشور، از آخرین پیشرفت‌های علمی، فنی و صنعتی جهان و استانداردهای بین‌المللی بهره‌گیری می‌شود.

سازمان ملی استاندارد ایران می‌تواند با رعایت موازین پیش‌بینی شده در قانون، برای حمایت از مصرف‌کنندگان، حفظ سلامت و ایمنی فردی و عمومی، حصول اطمینان از کیفیت محصولات و ملاحظات زیست‌محیطی و اقتصادی، اجرای بعضی از استانداردهای ملی ایران را برای محصولات تولیدی داخل کشور و/یا اقلام وارداتی، با تصویب شورای عالی استاندارد، اجباری کند. سازمان می‌تواند به منظور حفظ بازارهای بین‌المللی برای محصولات کشور، اجرای استانداردهای کالاهای صادراتی و درجه‌بندی آن را اجباری کند. همچنین برای اطمینان بخشیدن به استفاده‌کنندگان از خدمات سازمان‌ها و مؤسسات فعال در زمینه مشاوره، آموزش، بازرسی، ممیزی و صدور گواهی سیستم‌های مدیریت کیفیت و مدیریت زیست‌محیطی، آزمایشگاه‌ها و مراکز واسنجی (کالیبراسیون) وسایل سنجش، سازمان ملی استاندارد این‌گونه سازمان‌ها و مؤسسات را بر اساس ضوابط نظام تأیید صلاحیت ایران ارزیابی می‌کند و در صورت احراز شرایط لازم، گواهینامه تأیید صلاحیت به آن‌ها اعطا و بر عملکرد آن‌ها نظارت می‌کند. ترویج دستگاه بین‌المللی یکاها، واسنجی وسایل سنجش، تعیین عیار فلزات گرانبها و انجام تحقیقات کاربردی برای ارتقای سطح استانداردهای ملی ایران از دیگر وظایف این سازمان است.

1- International Organization for Standardization

2- International Electrotechnical Commission

3- International Organization of Legal Metrology (Organisation Internationale de Metrologie Legals)

4- Contact point

5- Codex Alimentarius Commission

کمیسیون فنی تدوین استاندارد

«فناوری نانو- روش تعیین مقدار غلظت‌های کربن سیاه و سیلیس بی‌شکل در گستره اندازه نانوذره در هوای یک محیط تولیدی دارای گردوغبار مخلوط»

رئیس:

هادیان فرد، محمدجعفر
(دکتری مهندسی مکانیک)

سمت و/یا محل اشتغال:

عضو هیئت علمی - دانشکده مهندسی مواد - دانشگاه شیراز

دبیر:

زنگی آبادی، زهره
(کارشناسی ارشد مهندسی مواد)

نائب رئیس - شرکت فنی مهندسی نگار آزمون دانش (سهامی
خاص)

اعضا: (اسامی به ترتیب حروف الفبا)

اسلامی پور، الهه
(کارشناسی ارشد زیست شناسی)

کارشناس مسئول - ستاد ویژه توسعه فناوری نانو

بازیار، زهرا
(دکتری شیمی آلی)

کارشناس - آزمایشگاه مرکزی دانشگاه شیراز

زینلی، صدیقه
(دکتری شیمی تجزیه)

عضو هیئت علمی - دانشکده فناوری‌های نوین - دانشگاه شیراز

سجادی، بهرنگ
(دکتری مهندسی مکانیک)

عضو هیئت علمی - دانشکده مهندسی مکانیک - دانشگاه تهران

سهرابی جهرمی، ابوذر
(دکتری فناوری نانو)

رئیس هیئت مدیره - شرکت راصد توسعه فناوری‌های پیشرفته

سیفی، مهوش
(کارشناسی ارشد مدیریت دولتی)

نائب رئیس - کمیته فنی متناظر فناوری نانو

صفاری پور، مقداد
(دکتری مهندسی مکانیک)

عضو هیئت علمی - دانشکده مهندسی مکانیک - دانشگاه تهران

صمیمی، صاحب
(کارشناسی ارشد فیزیک)

عضو مستقل

اعضا: (اسامی به ترتیب حروف الفبا)

عضو هیئت علمی - بخش زیست‌شناسی - دانشگاه باهنر کرمان

عسکری حسنی، مجید
(دکتری زیست‌شناسی)

کارشناس - شرکت فناوران نانو مقیاس

غیبی، علی
(کارشناسی ارشد مهندسی نساجی)

عضو هیئت مدیره - شرکت فنی مهندسی نگار آزمون دانش
(سهامی خاص)

فرجی، رضا
(کارشناسی ارشد مهندسی مواد)

عضو هیئت علمی - دانشگاه علوم پزشکی شهید بهشتی

فرهنگ‌دهقان، سمیه
(دکتری مهندسی بهداشت حرفه‌ای)

عضو مستقل

قاسمی، زهرا
(کارشناسی ارشد فیزیک)

کارشناس آزمایشگاه - دانشکده فناوری‌های نوین - دانشگاه شیراز

محزون، فاطمه
(کارشناسی ارشد شیمی)

مدیر عامل - شرکت پیشگامان نانو مواد ایرانیان (سهامی خاص)

محمدزاده‌ثانی، ابوالفضل
(کارشناسی ارشد مهندسی عمران)

مدیرعامل - شرکت راهبران توسعه سبز (مسئولیت محدود)

منه‌اج‌نیا، رابعه
(دکتری سم‌شناسی)

کارشناس اداره بازاریابی و فروش - مجتمع پتروشیمی شیراز

موسوی، سیدمحمد
(کارشناسی ارشد مدیریت صنعتی)

کارشناس - شرکت فنی مهندسی نگار آزمون دانش

هادیان‌فرد، فرهاد
(کارشناسی ارشد مهندسی مکانیک)

مدیر آزمایشگاه نانو - شرکت پیشگامان نانو مواد ایرانیان (سهامی خاص)

هامش‌زاده، علیرضا
(فوق دکتری نانوشیمی)

ویراستار:

رئیس آزمایشگاه مرجع سم‌شناسی - پژوهشگاه استاندارد

نوربخش، رویا
(دکتری سم‌شناسی)

فهرست مندرجات

صفحه	عنوان
ح	پیش‌گفتار
ط	مقدمه
۱	۱ هدف و دامنه کاربرد
۱	۲ مراجع الزامی
۲	۳ اصطلاحات و تعاریف
۳	۴ اصول
۵	۵ کونه‌نوشت‌ها
۵	۶ واکنشگرها
۶	۷ وسایل
۶	۱-۷ نمونه‌برداری هوا- تجهیزات و منابع مصرفی
۶	۱-۱-۷ نمونه‌بردار آبخاری الکتریکی فشار پایین (ELPCI)
۷	۲-۱-۷ حد آشکارسازی
۸	۳-۱-۷ پایش در لحظه هواسل‌ها
۹	۴-۱-۷ پمپ مکش
۹	۵-۱-۷ بستره پلی‌کربناتی
۹	۶-۱-۷ گریس هیدروکربنی
۹	۲-۷ آزمایشگاه‌های میکروسکوپی/آنالیز
۹	۳-۷ آنالیز نمونه- تجهیزات و مواد مصرفی
۹	۱-۳-۷ میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM)
۱۰	۲-۳-۷ طیف‌سنجی پراکندگی توزیع انرژی (EDS)
۱۰	۳-۳-۷ رایانه
۱۰	۴-۳-۷ توری TEM
۱۰	۸ جمع‌آوری نمونه هوا
۱۰	۱-۸ آماده‌سازی برای نمونه‌برداری
۱۱	۲-۸ تعیین زمان نمونه‌برداری
۱۱	۳-۸ روش اجرایی جمع‌آوری نمونه
۱۲	۹ روش اجرایی آنالیز
۱۲	۱-۹ کلیات
۱۲	۲-۹ آماده‌سازی بستره‌ها

صفحه	عنوان
۱۳	۳-۹ آنالیز نمونه
۱۳	۱-۳-۹ شرایط ابزار دقیق
۱۳	۲-۳-۹ جمع‌آوری داده
۱۴	۴-۹ محاسبه غلظت هوا
۱۵	۱۰ عدم قطعیت‌ها و معیارهای عملکرد
۱۵	۱-۱۰ شمارش ذرات به‌وسیله ELPCI
۱۶	۲-۱۰ آنالیز ذره با استفاده از TEM/EDS
۱۷	۱۱ گزارش آزمون
۱۸	پیوست الف (آگاهی‌دهنده) مروری بر مطالعه موردی
۱۹	کتاب‌نامه

پیش‌گفتار

استاندارد «فناوری نانو- روش تعیین مقدار غلظت‌های کربن سیاه و سیلیس بی‌شکل در گستره اندازه نانوذره در هوای یک محیط تولیدی دارای گردوغبار مخلوط» که پیش‌نویس آن در کمیسیون‌های مربوط بر مبنای پذیرش استانداردهای بین‌المللی/منطقه‌ای به‌عنوان استاندارد ملی ایران به روش اشاره شده در مورد الف، بند ۷، استاندارد ملی ایران شماره ۵ تهیه و تدوین شده، در یکصد و دومین اجلاس کمیته ملی استاندارد فناوری نانو مورخ ۱۴۰۰/۰۸/۱۰ تصویب شد. اینک این استاندارد به استناد بند یک ماده ۷ قانون تقویت و توسعه نظام استاندارد، ابلاغ‌شده در دی‌ماه ۱۳۹۶، به‌عنوان استاندارد ملی ایران منتشر می‌شود.

استانداردهای ملی ایران بر اساس استاندارد ملی ایران شماره ۵ (استانداردهای ملی ایران- ساختار و شیوه نگارش) تدوین می‌شوند. برای حفظ همگامی و هماهنگی با تحولات و پیشرفت‌های ملی و جهانی در زمینه صنایع، علوم و خدمات، استانداردهای ملی ایران در صورت لزوم تجدیدنظر خواهند شد و هر پیشنهادی که برای اصلاح یا تکمیل این استانداردها ارائه شود، در هنگام تجدیدنظر در کمیسیون فنی مربوط، مورد توجه قرار خواهد گرفت. بنابراین، باید همواره از آخرین تجدیدنظر استانداردهای ملی ایران استفاده کرد.

این استاندارد ملی بر مبنای پذیرش استاندارد بین‌المللی زیر به روش «معادل یکسان» تهیه و تدوین شده و شامل ترجمه تخصصی کامل متن آن به زبان فارسی می‌باشد و معادل یکسان استاندارد بین‌المللی مزبور است:

ISO/TS 21361: 2019, Nanotechnologies — Method to quantify air concentrations of carbon black and amorphous silica in the nanoparticle size range in a mixed dust manufacturing environment.

از نانومواد به طور گسترده‌ای در زیرساخت‌های صنعتی در تولید محصولات مصرفی استفاده می‌شود. کربن سیاه و/یا سیلیس بی‌شکل^۱ معمولاً در محصولات مصرفی مانند محصولات لاستیکی، مواد عایق و غیره استفاده می‌شود. اگرچه این مواد به طور معمول به صورت کلوخه‌ای در مجموعه‌هایی با ابعاد بزرگ‌تر از نانومقیاس وجود دارند، اما احتمال مواجهه بالقوه کارگران، با مخاطرات این مواد در گستره اندازه نانومقیاس نیز وجود دارد. علی‌رغم استفاده گسترده از مواد نانویی مانند این‌ها، تعیین مقدار غلظت‌های هر یک از نانومواد مشخص در محیط‌های دارای گردوغبار مخلوط، مانند یک محیط تولیدی، تا به امروز چالش برانگیز بوده و به‌عنوان مانعی برای توسعه شغل‌های دارای محدودیت‌های خاص نانویی که با آن مواجهه هستند شناخته می‌شود [2, 3, 5]. این روش بیان‌کننده روشی فنی است که با استفاده از آن می‌توان ذرات کربن سیاه و سیلیس بی‌شکل را در یک محیط تولیدی بر اساس اندازه، شناسایی، متمایز و مقدار آن‌ها را (بر مبنای غلظت هوا) تعیین کرد. اگرچه این روش مخصوص کربن سیاه و سیلیس بی‌شکل است، ولی پیش‌بینی می‌شود که اصول کلی آن بتواند برای بسیاری از مواد در محیط‌های تولیدی مختلف کاربرد داشته باشد. این روش کامل‌تر از روش‌های فنی موجود برای آنالیز است، زیرا این روش اطلاعات کمی در مواجهه با هر ماده مشخص را بر اساس اندازه فراهم می‌کند، در حالی که سایر روش‌ها، فقط اطلاعات کمی در مواجهه با نانوذرات را ارائه می‌دهند ولی قادر به تفکیک بر اساس نوع ماده نیستند. این روش شامل هر دو مورد روش‌شناسی جمع‌آوری نمونه‌های هوا در محیط‌های تولیدی و همچنین روش‌شناسی آنالیز نمونه برای دستیابی به اطلاعات مناسب به‌منظور تعیین مقدار غلظت مواد مورد نظر در هوا است. کاربرد این روش‌شناسی اخیراً در پژوهش‌های مرتبط با این موضوع که توسط محققان انجام شده، چاپ شده است [4].

این استاندارد راهنمایی را برای تعیین مقدار و شناسایی ذرات کربن سیاه و/یا سیلیس بی‌شکل در نمونه‌های هوای جمع‌آوری‌شده در محیط تولیدی صنعتی دارای گردوغبار مخلوط ارائه می‌دهد. این راهنما نمونه‌برداری هوا و مشخصه‌یابی ذرات در نمونه‌های هوا را هم بر اساس اندازه ذره و هم ترکیب‌بندی عنصری بیان می‌کند. ذرات موجود در نمونه هوا در مراحل مختلف به‌وسیله یک نمونه‌بردار آبخاری با نقطه‌برش^۲ با گستره عملکرد میانه اندازه ذرات بین ۶ nm و ۱۰ μm جمع‌آوری می‌شوند. این نمونه‌بردار آبخاری توزیع عددی اندازه ذرات توزیع‌شده را در لحظه^۳ بر اساس قطر آیرودینامیک ذره تعیین می‌کند. ذرات جمع‌آوری‌شده در هر مرحله برای آنالیزهای بعدی و شناسایی سیلیس بی‌شکل و کربن سیاه با استفاده از میکروسکوپی الکترونی عبوری (TEM) و طیف‌سنجی پرتو x بر اساس طیف‌سنجی پراکندگی توزیع انرژی (EDS) نگهداری می‌شوند. اندازه‌گیری به‌وسیله TEM-EDS ترکیب‌بندی عنصری و منشاء ذرات را برای هر مرحله مشخص می‌کند. همچنین میکروسکوپی الکترونی روبشی (SEM) جایگزینی برای TEM در روش ترکیبی میکروسکوپی الکترونی/طیف‌سنجی پراکندگی است. غلظت ذرات هر یک از نانومواد مشخص

1- Amorphous silica

2- Cut-off

3- Real-time

(برحسب $\#/cm^3$)^۱ در هر گستره اندازه، از ضرب تعداد ذره در آن گستره اندازه (برحسب $\#/cm^3$) که از نمونه بردار آبخاری به دست آمده در کسر هر ذره مورد نظر (برای مثل کربن سیاه و سیلیس بی شکل) که از نتایج TEM-EDS به دست آمده، حاصل می شود. هرچند این روش فنی برای کربن سیاه و سیلیس بی شکل بیان شده است، اما این روش فنی نیز می تواند برای اندازه گیری انواع دیگر ذرات، به شرط این که در گستره اندازه ۶ nm تا $2/5 \mu m$ بوده و بتوانند به وسیله TEM/EDS مشاهده و با EDS مشخصه یابی شیمیایی شوند، به کار گرفته شود.

در حال حاضر، این روش شناسی بیان گر یکی از روش های در دسترس برای بیان کمی مخاطرات شیمیایی مواجهه با نانوذرات، بر اساس اندازه، با این درجه از حساسیت، می باشد. بسیاری از روش های موجود دیگر در این گستره اندازه، که می توانند نوع ذرات را متمایز کنند و مخاطرات شیمیایی مواجهه با مواد را به صورت کمی بیان کنند، بر اساس جرم بوده و بنابراین به وسیله محدودیت های زیاد آشکارسازی بر اساس جرم، در مقایسه با جرم ذرات در این گستره، محدود می شوند. علاوه بر این، هر چند ممکن است سایر روش های نمونه برداری پاسخگوی روش های فنی بیان شده در این جا باشند، ولی هیچ کدام برای این هدف صحت گذاری و تصدیق نشده اند. بنابراین، این روش شناسی حساسیتی افزایش یافته برای مقدارسنجی مخاطرات مواجهه با انواع هر ذره مشخص در نانومقیاس، در شرایطی که چنین موردی مد نظر است، را ارائه می دهد. این روش شناسی می تواند به عنوان یک راهبرد نمونه برداری رده بالاتر برای ارزیابی مخاطرات مواجهه انسان با نانوذرات به کار گرفته شود. به ویژه در شرایطی که نقاطی با احتمال مواجهه بالا با نانومواد با استفاده از دیگر روش ها شناسایی شده، و حال هدف پی بردن به ماهیت این مواجهه می باشد. نتیجه های حاصل از این آنالیزها به محض در دسترس قرار گرفتن، می توانند برای مقایسه با معیارهای سلامتی، به منظور یافتن ریسک سلامتی بالقوه برای کارگران، استفاده شوند. علاوه بر این، در صورت لزوم این روش می تواند در انتخاب تجهیزات حفاظت فردی (PPE)^۲ مناسب در همان مراحل ابتدایی فرآیند تولید، مفید باشد.

۱- تعداد ذرات بر سانتی متر مکعب

فناوری نانو- روش تعیین مقدار غلظت کربن سیاه و سیلیس بی شکل در گستره اندازه نانوذره در هوای محیط تولیدی دارای گردوغبار مخلوط

۱ هدف و دامنه کاربرد

هدف از تدوین این استاندارد، ارائه رهنمودهایی برای تعیین مقدار و شناسایی غلظت ذرات کربن سیاه و/یا سیلیس بی شکل در هوا (برحسب $\#/cm^3$) بر اساس اندازه در نمونه‌های هوای جمع‌آوری شده در یک محیط تولیدی صنعتی دارای گردوغبار مخلوط است.

این روش برای نمونه‌های هوای جمع‌آوری شده بر روی بسترهای از جنس پلی‌کربنات و با ضخامت ۲۵ mm، به‌وسیله یک نمونه‌بردار آبخاری الکتریکی فشار پایین (ELPCI)^۱ تعریف شده است. این روش برای نمونه‌برداری در محیط‌های تولیدی که تنوعی از انواع ذرات در سراسر جو آن وجود دارد، مناسب است. این روش فقط برای محیط‌هایی با هواسل‌های متمایز از لحاظ فیزیکی و شیمیایی یا شرایطی که مداخله‌گرها (برای مثال منابع سوخت دیزلی) می‌توانند کنترل شوند، قابل اجرا می‌باشد. همچنین سایر روش‌های نمونه‌برداری می‌توانند مناسب باشند، اما این استاندارد به توصیف روش‌های مختص با نمونه‌بردار آبخاری الکتریکی فشار پایین محدود است.

نمونه‌های جمع‌آوری شده به‌وسیله نمونه‌بردار آبخاری الکتریکی فشار پایین به‌وسیله TEM و EDS به‌ترتیب برای ریخت‌شناسی ذرات و تعیین ترکیب‌بندی عنصری، به‌منظور امکان شناسایی نوع ذرات، آنالیز می‌شوند. این اطلاعات، به همراه غلظت ذرات بر اساس اندازه، که به‌وسیله نمونه‌بردار آبخاری الکتریکی فشار پایین تعیین می‌شود، برای تعیین غلظت مواد مورد نظر بر اساس اندازه استفاده می‌شوند.

۲ مراجع الزامی

در مراجع زیر ضوابطی وجود دارد که در متن این استاندارد به‌صورت الزامی به آن‌ها ارجاع داده شده است. بدین ترتیب، آن ضوابط جزئی از این استاندارد محسوب می‌شوند.

در صورتی که به مرجعی با ذکر تاریخ انتشار ارجاع داده شده باشد، اصلاحیه‌ها و تجدیدنظرهای بعدی آن برای این استاندارد الزام‌آور نیست. در مورد مراجعی که بدون ذکر تاریخ انتشار به آن‌ها ارجاع داده شده است، همواره آخرین تجدیدنظر و اصلاحیه‌های بعدی برای این استاندارد الزام‌آور است.

استفاده از مراجع زیر برای کاربرد این استاندارد الزامی است:

۱-۲ استاندارد ملی ایران- ایزو شماره ۸۰۰۰۴-۱: سال ۱۳۹۵، فناوری نانو- واژه‌نامه- قسمت ۱- اصطلاحات اصلی

2-2 ISO 10312, Ambient Air — Determination of asbestos fibres — Direct-transfer transmission electron microscopy method

2-3 ISO 4225, Air quality — General aspects — Vocabulary

یادآوری - استاندارد ملی ایران شماره ۱۹۰۰۰: سال ۱۳۹۳، کیفیت هوا- جنبه‌های عمومی واژه‌نامه، با استفاده از استاندارد ISO 4225: 1994 تدوین شده است.

2-4 ISO 22309, Microbeam analysis — Quantitative analysis using energy-dispersive spectrometry (EDS) for elements with an atomic number of 11 (Na) or above

2-5 ISO/TS 10798, Nanotechnologies — Characterization of single-wall carbon nanotubes using scanning electron microscopy and energy dispersive X-ray spectrometry analysis

یادآوری - استاندارد ملی ایران شماره ۱۴۰۹۵: سال ۱۳۹۰، فناوری نانو- تعیین مشخصات نانولوله‌های کربنی تک‌جداره با استفاد از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و آنالیز طیف سنجی پرتو ایکس براساس توزیع انرژی (EDX)، با استفاده از استاندارد ISO/TS 10798: 2011 تدوین شده است.

۳ اصطلاحات و تعاریف

در این استاندارد علاوه بر اصطلاحات و تعاریف ارائه شده در استاندارد ISO 4225 و استاندارد ملی ایران- ایزو شماره ۸۰۰۰۴-۱، اصطلاحات و تعاریف زیر نیز به کار می‌رود^۱.

۱-۳

قطر آیرودینامیکی ذره

particle aerodynamic diameter

قطر یک کره با چگالی 1000 kg.m^3 که سرعت ته‌نشین شدن یکسانی با ذره‌ای با شکل نامنظم دارد.

۲-۳

نمونه‌بردار آبخاری

cascade impactor

دستگاهی که ذرات را به وسیله ضربه‌زدن و برحسب تکانه آن‌ها به‌طور جداگانه و به‌صورت هم‌زمان در چند گستره اندازه‌ای، جمع‌آوری می‌کند.

۱- اصطلاحات و تعاریف به کار رفته در استانداردهای ISO و IEC در وبگاه‌های www.iso.org/obp و www.electropedia.org/ قابل دسترسی است.

۳-۳

نقطه برش

cut-off

اندازه ذراتی که در آن اندازه بازبینی حفظ کارایی یک دستگاه ابزار دقیق به پایین تر از حد تعریف شده کاهش می‌یابد.

۴-۳

نانومقیاس

nanoscale

گستره اندازه بین تقریباً ۱ nm تا ۱۰۰ nm است.

۵-۳

نانوماده

nanomaterial

ماده‌ای که هر بعد خارجی آن نانومقیاس است یا ساختار داخلی یا ساختار سطحی آن نانومقیاس است.

۶-۳

ذره

particle

قطعه بسیار کوچک از ماده با مرزهای فیزیکی تعریف شده می‌باشد.

۷-۳

زمان نمونه‌برداری

sampling time

بازه زمانی که در آن یک نمونه گرفته می‌شود.

۴ اصول

نمونه‌برداری از هوا با استفاده از یک نمونه‌بردار آبخاری الکتریکی فشار پایین (ELPCI) انجام می‌شود. ELPCI یک نمونه‌بردار آبخاری چندمرحله‌ای است که هر مرحله بیان‌گر یک انبارک دارای ذرات با اندازه متفاوت، که براساس قطر آیرودینامیکی آن متمایز شده، می‌باشد. نمونه‌بردار آبخاری به یک پمپ مکش متصل شده، که هوا (و همچنین ذرات موجود در هوا) را به داخل نمونه‌بردار می‌کشد. به محض ورود ذرات به داخل نمونه‌بردار آبخاری، ذرات باردار شده و سپس بر اساس اندازه آیرودینامیکی در مراحل مختلف جداسازی می‌شوند. به محض این که ذرات با صفحه متناسب با مرحله خود در تماس قرار گرفتند، یک جریان

الکتريکی را به ELPCI منتقل می‌کنند. سپس این جریان الکتريکی به تعداد ذرات در آن مرحله تعبیر می‌شود، این ویژگی امکان شمارش تعداد ذرات در لحظه را به وسیله ELPCI فراهم می‌کند. شمارش ذرات بر حسب تعداد ذرات هوا بر cm^3 گزارش می‌شود. علاوه بر عمل شمارش ذرات، ELPCI امکان جمع‌آوری نمونه‌ها در هر مرحله را با استفاده از یک بستره پلی‌کربناتی ۲۵ mm فراهم می‌کند.

پس از اتمام نمونه‌برداری هوا، این بستره‌ها با استفاده از TEM به منظور شناسایی ذرات در هر مرحله به وسیله ریخت‌شناسی جفت‌شده با EDS برای شناسایی ترکیب‌بندی عنصری ذرات در هر مرحله آنالیز می‌شوند. کمینه ۱۰۰ ذره متمایز برای هر مرحله با استفاده از TEM-EDS برای شناسایی نوع ذره، بر اساس اثر انگشت شیمیایی^۱ ذره آنالیز می‌شود. کربن سیاه که اساساً از کربن عنصری ساخته می‌شود، در EDS سیگنالی قوی از کربن منتشر می‌کند (در غیاب دیگر سیگنال‌ها)، در حالی که سیلیس (SiO_2) سیگنالی قوی از سیلیکون و اکسیژن منتشر می‌کند. این الگوها برای تشخیص ذرات کربن سیاه و سیلیس بی‌شکل به کار می‌رود. در شرایطی که مداخله‌گرهای بالقوه‌ای در نمونه موجود می‌باشد، مانند دوده (برای کربن سیاه) یا سیلیس بلورین (برای سیلیس بی‌شکل)، ریخت‌شناسی ذره و/یا الگوی پراش^۲ احتمالاً وابسته به شناسایی ذرات می‌باشد. ریخت‌شناسی خصیصه اصلی در تمایز کربن سیاه از دوده است. در حالی که ریخت‌شناسی و پراش می‌توانند برای تشخیص سیلیس بلورین از بی‌شکل به کار گرفته شوند. علاوه بر این به منظور تشخیص صحیح نوع ذره، مقایسه با ریخت‌شناسی مواد منبع (برای مثال کربن سیاه و سیلیس بی‌شکل) با استفاده از TEM می‌تواند مورد ارزیابی قرار گیرد. کسر نسبی ذرات (برای مثال تعداد ذرات بر اساس نوع از مجموع ۱۰۰ ذره شناسایی‌شده در هر کسر اندازه) شناسایی‌شده بر اساس نوع ذره (کربن سیاه، سیلیس بی‌شکل، یا انواع دیگر) نتیجه اصلی این آنالیزها می‌باشد.

به منظور تعیین غلظت مواد مورد نظر (برای مثال کربن سیاه یا سیلیس بی‌شکل) در هوا، کسر ذرات شناسایی‌شده از هر نوع در تعداد کل ذرات جمع‌آوری‌شده در هر اندازه انبارک در فرایند نمونه‌برداری لحظه‌ای هوا، ضرب می‌شود. نتیجه این آنالیزها تعیین غلظت هر نوع ماده در هوا بر اساس اندازه بر حسب تعداد ذره بر cm^3 می‌باشد. هر چند روش شرح داده‌شده در اینجا به طور ویژه برای آنالیز کربن سیاه و سیلیس بی‌شکل می‌باشد، اما این روش شناسی برای سایر مواد، به شرطی که این مواد سیگنالی یکتا در EDS داشته باشند و/یا در ریخت‌شناسی با استفاده از TEM قابل تمایز باشند، انطباق پذیر می‌باشد.

1- Chemical signature
2- Diffraction

۵ کوتاه‌نوشت‌ها

EDS	energy dispersive spectroscopy	طیف‌سنجی پراکندگی توزیع انرژی
ELPCI	electrical low pressure cascade impactor	نمونه‌بردار آبخاری الکتریکی فشار پایین
HEPA	high efficiency particulate arrestance	فیلتر ذرات با کارایی بالا
LOD	limit of detection	حد آشکارسازی
PM10	airborne particles with an aerodynamic diameter less than 10 μm	ذرات موجود در هوا با قطر آیرودینامیکی کمتر از 10 μm
SEM	scanning electron microscopy	میکروسکوپی الکترونی روبشی
TEM	scanning electron microscopy	میکروسکوپی الکترونی عبوری

۶ واکنشگرها

در حین آنالیز، فقط از واکنشگرهایی با درجه آنالیز مشخص استفاده کنید. تمام واکنشگرهای فهرست‌شده باید شرایط عبور از بستره پلی‌کربناتی و رسیدن به توری TEM، مطابق با استاندارد ISO 10312 را داشته باشند. هیچ واکنشگر بیشتری برای اجرای این دستورالعمل‌ها لازم نیست. هشدار- از واکنشگرهایی مطابق با مقررات بهداشتی و ایمنی مناسب استفاده شود.

۱-۶ آب، فاقد لیف^۱

باید از یک منبع آب شیرین مقطر و فاقد لیف یا منبع دیگری از آب فاقد لیف و فاقد پیروژن استفاده شود.

۲-۶ کلروفرم، با درجه آنالیز

تقطیرشده در شیشه، نگهداری شده در ۱٪ (WV) اتانول، برای حل کردن بستره پلی‌کربناتی استفاده می‌شود.

۳-۶ ۱-متیل-۲-پیرولیدون

برای حل کردن بستره پلی‌کربناتی استفاده می‌شود.

۴-۶ دی‌متیل فرمامید

برای حل کردن بستره پلی‌کربناتی استفاده می‌شود.

1- Water, fibre-free

۵-۶ اسید استیک گلاسیال

برای حل کردن بستره پلی کربناتی استفاده می شود.

۶-۶ استون

برای حل کردن بستره پلی کربناتی استفاده می شود.

۷ وسایل

۱-۷ نمونه برداری هوا- تجهیزات و منابع مصرفی

۱-۱-۷ نمونه بردار آبخاری الکتریکی فشار پایین (ELPCI)

بهتر است از یک نمونه بردار آبخاری الکتریکی فشار پایین، شامل کمینه ۱۴ انبارک با اندازه های مختلف، برای جمع آوری نمونه های هوا استفاده شود. بهتر است کمینه ۳ انبارک دارای اندازه در محدوده نانومقیاس، مطابق با تعریف کمتر از ۱۰۰ nm، باشند. توصیه می شود که ELPCI مطابق با دستورالعمل های سازنده کار کند.

مثالی از توانایی اندازه گیری یک نمونه بردار آبخاری الکتریکی فشار پایین تجاری با نرخ جریان هوای ۱۰ l/min در جدول ۱ ارائه شده است.

جدول ۱- گستره اندازه‌گیری یک نمونه‌بردار آبخاری الکتریکی فشار پایین [Dekati, 2011]^۱

بیشترین غلظت جرمی $\mu\text{g}/\text{m}^3$	کمترین غلظت جرمی $\mu\text{g}/\text{m}^3$	بیشترین تعداد $1/\text{cm}^3$	کمترین تعداد $1/\text{cm}^3$	D_i^b nm	$D50\%^a$ nm
ناموجود	ناموجود	ناموجود	ناموجود	ناموجود	۱۰۰۰۰
۱۰۰۰۰	۳۰	2,40E+04	۰٫۱	۸۲۰۰	۶۸۰۰
۳۰۰۰	۱۰	2,40E+04	۰٫۱	۵۵۰۰	۴۴۰۰
۱۰۰۰	۳	5,40E+04	۰٫۱۵	۳۳۰۰	۲۵۰۰
۴۵۰	۱٫۴	1,10E+05	۰٫۳	۲۰۰۰	۱۶۰۰
۲۱۰	۰٫۷	1,90E+05	۰٫۵	۱۳۰۰	۱۰۰۰
۱۰۰	۰٫۳	3,50E+05	۱	۸۰۰	۶۴۰
۵۰	۰٫۱	6,40E+05	۲	۵۱۰	۴۰۰
۲۰	۰٫۰۷	1,20E+06	۳	۳۲۰	۲۶۰
۱۰	۰٫۰۳	2,10E+06	۵	۲۱۰	۱۷۰
۵	۰٫۰۲	3,70E+06	۱۰	۱۴۰	۱۰۸
۲	۰٫۰۰۵	7,30E+06	۲۰	۸۰	۶۰
۰٫۵	۰٫۰۰۲	1,70E+07	۵۰	۴۲	۳۰
۰٫۲۵	۰٫۰۰۱	3,40E+07	۱۰۰	۲۲	۱۷
۰٫۱۳	۰٫۰۰۰۴	8,30+07	۲۵۰	۱	۶

^a قطر آیرودینامیکی نقطه‌برش‌ها که به ازای آن بازدهی به ۵۰٪ می‌رسد.

^b قطر آیرودینامیکی هندسی میانگین در هر مرحله است.

۲-۱-۷ حد آشکارسازی

بر اساس جدول ۱ و نرخ حجمی جریان هوای مورد انتظار در تجهیزات نمونه‌برداری (۱۰ l/min)، حدهای آشکارسازی عملی (LOD) برای هر دو مورد کربن سیاه و سیلیس بی‌شکل (بر اساس یک دوم نمونه‌ای) بر اساس اندازه ذرات، در جدول ۲ آورده شده است.

۱- Dekati, 2011 مثال تجاری مناسبی از تجهیزات موجود در بازار است.

جدول ۲- حدهای آشکارسازی بر اساس اندازه ذرات [Dekati, 2011]

LOD ^c بر حسب تعداد ذرات	Di ^b Nm	D50 % ^a nm
	کاربرد ندارد	۱۰۰۰۰
۱۶٫۶	۸۲۰۰	۶۸۰۰
۱۶٫۶	۵۵۰۰	۴۴۰۰
۲۴٫۹	۳۳۰۰	۲۵۰۰
۴۹٫۸	۲۰۰۰	۱۶۰۰
۸۳	۱۳۰۰	۱۰۰۰
۱۶۶	۸۰۰	۶۴۰
۳۳۲	۵۱۰	۴۰۰
۴۹۸	۳۲۰	۲۶۰
۸۳۰	۲۱۰	۱۷۰
۱۶۶۰	۱۴۰	۱۰۸
۳۳۲۰	۸۰	۶۰
۸۳۰۰	۴۲	۳۰
۱۶۶۰۰	۲۲	۱۷
۴۱۵۰۰	۱	۶

^a قطر آبرودینامیکی نقطه‌برش‌ها که به ازای آن بازدهی به ۵۰٪ می‌رسد.
^b قطر آبرودینامیکی هندسی میانگین در هر مرحله است.
^c حد آشکارسازی است.

حدهای آشکارسازی که در جدول ۲ ارائه شده‌اند، به‌طور تقریبی برای یک نمونه‌بردار متداول است. هر نمونه‌بردار ویژگی‌های دقیقی دارد که ممکن است باعث انحراف در گزارش حدهای آشکارسازی، شود. حد آشکارسازی برای یک بازه‌ی زمانی مشخص می‌تواند با تبدیل کمینه غلظت ذرات قابل آشکارسازی به تعداد ذرات بر اساس مدت زمان نمونه‌برداری و نرخ جریان حجمی نمونه‌بردار، محاسبه شود. افزایش مدت زمان نمونه‌برداری، حد آشکارسازی را به دلیل افزایش حجم نمونه‌های جمع‌آوری‌شده، کاهش خواهد داد.

۳-۱-۷ پایش در لحظه هواسل‌ها

یک پایشگر در لحظه هواسل‌ها، با قابلیت اندازه‌گیری جرم متناسب با گستره اندازه ELPCI (برای مثال PM10 اگر بزرگترین اندازه انبارک ELPCI برابر با ۱۰ μm باشد)، بهتر است هم‌زمان با نمونه‌برداری ELPCI کار کند. خروجی پایش در لحظه هواسل‌ها برای تخصیص صحیح زمان نمونه‌برداری ELPCI با هدف جلوگیری از کمتر از حد یا بیشتر از حد شدن بار جمع‌شده بر روی بستره استفاده می‌شود (به زیربند ۲-۸ و جدول ۳ مراجعه کنید). پایش در لحظه هواسل‌ها بهتر است مطابق با دستورالعمل‌های سازنده انجام شود.

۴-۱-۷ پمپ مکش

یک پمپ مکش، که با نرخ جریان متناسب با آنچه که برای جداسازی بر اساس اندازه در ELPCI مورد نیاز است (برای مثال ۱۰ l/min) تنظیم شده، برای ورود هوا و ذرات به داخل نمونه بردار آبشاری مورد نیاز است. پمپ مکش بهتر است مطابق با دستورالعمل‌های سازنده به کار گرفته شود.

۵-۱-۷ بستره پلی کربناتی

یک بستره پلی کربناتی دارای ضخامت ۲۵ mm است. توصیه می‌شود این بستره با مراحل ELPCI سازگار باشد. بستره‌های پلی کربناتی بهتر است با استفاده از انبرک‌ها یا ابزار مشابه، به منظور جلوگیری از انتقال چربی پوست، جابه‌جا شوند. این بستره پلی کربناتی به منظور جمع‌آوری نمونه در ELPCI نصب می‌شود. دیگر بستره‌های جمع‌آوری، مانند فیلترهای پلی کربناتی، فیلترهای ترکیبی استر سلولزی، یا غیره، تنها در صورتی می‌توانند به کار گرفته شوند که مراحل مناسب طی شده باشند تا از عدم تاثیرگذاری بستره انتخابی بر روی جداسازی بر اساس اندازه، اطمینان حاصل شود.

۶-۱-۷ گریس هیدروکربنی

استفاده از یک گریس فاقد سیلیکون و گریس خلا فاقد هالوژن بر روی سطوح انتخابی، به منظور جلوگیری از بازجهش^۱ ذرات در نمونه بردار آبشاری، توصیه می‌شود. مراحل انتخابی در هنگام نمونه برداری به این گریس آغشته می‌شوند.

۲-۷ آزمایشگاه‌های میکروسکوپی/آنالیز

آزمایشگاه‌های آنالیز نمونه، شامل آماده‌سازی فوری نمونه قبل از آنالیز میکروسکوپی، باید به میزان قابل قبولی عاری از آلودگی باشند، به گونه‌ای که آنالیز یک بستره خام نشان‌گر عدم وجود کربن سیاه یا سیلیس بی‌شکل، مطابق با حد آشکارسازی روش بیان شده، باشند.

۳-۷ آنالیز نمونه - تجهیزات و مواد مصرفی

۱-۳-۷ میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM)

میکروسکوپ ترجیحی برای آنالیز این نمونه‌ها، یک میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) است، هرچند میکروسکوپ‌های الکترونی روبشی (SEM) یا میکروسکوپ‌های الکترونی عبوری روبشی (STEM) نیز قابل قبول هستند. میکروسکوپ انتخاب شده باید توانایی جفت‌شدن با EDS را داشته باشد. TEM برای تشخیص ریخت‌شناسی ذرات جمع‌آوری شده، مورد استفاده قرار می‌گیرد.

۲-۳-۷ طیف‌سنجی پراکندگی توزیع انرژی (EDS)

میکروسکوپ الکترونی باید مجهز به EDS باشد تا امکان شناسایی شیمیایی ذرات منفرد را فراهم کند. توصیه می‌شود که واحد EDS توانایی تهیه طیف ذرات مورد نظر، طیف پس‌زمینه و ارائه تخمین‌هایی از اندازه پیک را داشته باشد تا امکان شناسایی نوع ذرات را فراهم کند. برای اطمینان از تشخیص مناسب کربن، تنظیمات TEM، مانند پرتو انرژی یا پوشش‌های نمونه، مواردی هستند که باید در نظر گرفته شوند.

۳-۳-۷ رایانه

جمع‌آوری و ذخیره‌سازی تصاویر و طیف تعدادی از ذره‌ها ضروری است. این مورد ممکن است به سبک مرسوم به‌وسیله برنامه‌های مختلف رایانه‌ای جمع‌آوری و آنالیز شود. بنابراین، یک رایانه با حافظه کافی برای نصب برنامه‌ها و ذخیره تصاویر و طیف‌ها، برای آنالیزهای بعدی مورد نیاز است.

۴-۳-۷ توری TEM

نمونه‌های هوای جمع‌شده در بستره‌های پلی‌کربناتی به منظور ایجاد امکان آنالیز باید به توری TEM منتقل شوند. توری‌های TEM از جنس مس برای این آنالیز توصیه می‌شوند. به‌منظور تسهیل امکان جایگزینی مجدد بازشوهای توری‌های منفرد، جهت اطمینان از کیفیت، استفاده از بازشوهای توری مجزا با شاخص‌های عددی یا الفبایی توصیه می‌شود.

۸ جمع‌آوری نمونه هوا

۱-۸ آماده‌سازی برای نمونه‌برداری

در آماده‌سازی نمونه، توصیه می‌شود که دستگاه ELPCI هم‌گذاری شده^۱، به یک پمپ مکش متصل شود و اتصالات به‌منظور بررسی وجود نشتی مطابق با دستورالعمل سازنده ارزیابی شوند. برای مشخصه‌یابی نانوذرات کربن سیاه و/یا سیلیس بی‌شکل، در هر مرحله مورد نظر (برای مثال همه مراحل نانومقیاس، به‌علاوه هر مرحله اضافه‌تر مورد نظر) باید یک بستره پلی‌کربناتی نصب شود. توصیه می‌شود بزرگترین مراحل (حداقل برای مرحله‌ای که قطرهای متوسط آن‌ها بزرگتر از $2/5 \mu\text{m}$ هستند) با یک بستره پلی‌کربناتی که به یک گریس هیدروکربنی آغشته شده، که از بازجهش ذرات بزرگتر جلوگیری می‌کند، نصب شوند. از آن‌جا که این گریس از آنالیز با استفاده از TEM-EDS جلوگیری می‌کند، این مراحل آنالیز نمی‌شوند. اگر اطلاعات این مراحل بزرگتر مورد نیاز باشد، بستره‌های پلی‌کربناتی نباید با گریس هیدروکربنی اسپری شوند تا امکان آنالیز ذرات جمع‌شده روی مراحل فراهم شود، اما در این شرایط ریسک بازجهش ذرات افزایش پیدا می‌کند. همچنین آماده‌سازی‌های تکمیلی‌تری که توسط سازنده مشخص شده‌اند، شامل صفرکننده الکترومتر^۲، بهتر است با بستره‌ها در محل تکمیل شوند. توصیه می‌شود شرایط مطلوب برای عملیات ELPCI، شامل الزامات

1- Assemble

2- Electrometer zeroing

نرخ جریان پمپ مکش، تثبیت فشار طراحی درون نمونه بردار آبخاری، صفر کردن الکترومتر و همه تنظیمات ابزار دقیق که توسط سازنده توصیه شده‌اند، قبل از نمونه برداری انجام شوند.

۸-۲ تعیین زمان نمونه برداری

قبل از شروع نمونه برداری، لازم است زمان نمونه برداری بر اساس غلظت هوای ذرات مربوطه که نمونه برداری در مجاورت آن قرار است انجام گیرد، تعیین شود. کنترل زمان نمونه برداری باعث اطمینان از بارگیری مناسب بر روی بسترها می‌شود. در صورت امکان، توصیه می‌شود تا حد ممکن زمان نمونه برداری متناسب با مناسب‌ترین مدت زمان برای مشخصه‌یابی مواجهه با مخاطرات بالقوه، در حین فعالیت مورد نظر باشد. مدت زمان پیشنهادی برای نمونه برداری هوا در جدول ۳ بیان شده است.

جدول ۳- مدت زمان‌های پیشنهادی برای نمونه برداری هوا، بر اساس غلظت ذرات در حین نمونه برداری

مدت زمان نمونه برداری پیشنهادی min	غلظت‌های هوای گزارش شده در گستره اندازه مربوطه (به‌عنوان مثال PM10) mg/m ³
۱۵	۰ تا ۰٫۵
۱۰	۰٫۵ تا ۱٫۵
۵	بزرگتر از ۱٫۵

این مقادیر بر اساس غلظت هوا برحسب mg/m³ است که به‌وسیله پایش در لحظه ذرات اندازه‌گیری می‌شود. زمان‌های نمونه برداری توصیه‌شده به‌منظور جلوگیری از بارگیری بیش از حد است که باعث مخدوش شدن میکروسکوپی ساختارهای منفرد (ذرات اولیه، انبوهه‌ها، کلوخه‌ها) در هر مرحله می‌شود. بسته به نرخ جریان حجمی به‌کار گرفته شده در حین نمونه برداری و جرمی که در هر مرحله می‌تواند بر اساس ویژگی‌های تجهیزات رسوب کند، زمان نمونه برداری، در صورت نیاز، می‌تواند طولانی‌تر شود. در شرایطی که مدت زمان نمونه برداری طولانی‌تری به‌منظور مشخصه‌یابی دقیق‌تر دامنه کاربرد فعالیت مورد نیاز است، می‌توان نمونه برداری در مدت زمان‌های طولانی‌تر را انجام داد. پیشنهاد می‌شود که یک اجرای آزمایشی به‌منظور ارزیابی بارگیری انبارک‌ها در گستره اندازه مورد نظر در مدت زمان‌های نمونه برداری طولانی‌تر با استفاده از میکروسکوپ نوری و زمان نمونه برداری متناسب با آن انجام شود. در صورتی که زمان‌های نمونه برداری طولانی‌تر کماکان امکان تمایز بین ساختارهای منفرد رسوب کرده بر روی بستره را بدهد، این زمان‌ها را بسته به نیاز می‌توان به‌کار برد.

۸-۳ روش اجرایی جمع‌آوری نمونه

نمونه‌های هوای جمع‌آوری شده برای این آزمون نمونه‌های منطقه‌ای هستند، از همین رو توصیه می‌شود نمونه برداری در مجاورت منطقه‌ای که مشخصه‌یابی غلظت هوای ماده مورد نظر (به‌عنوان مثال: کربن سیاه یا سیلیس بی‌شکل) نیاز است، انجام شود. در صورت امکان، پیشنهاد می‌شود منابع ذرات با مشخصات

شیمیایی و ریخت‌شناسی ترکیب مشابه با ذرات مورد نظر، حذف و یا کاهش داده شوند. به عنوان مثال، به‌منظور نمونه‌برداری کربن سیاه، حذف یا کاهش منابع محصولات احتراق (به عنوان مثال تجهیزات دیزل) برای کاهش ابهام در نتایج و سهولت آنالیز پیشنهاد می‌شود. اگر یک مکان پیش‌زمینه مناسب بتواند شناسایی شود، نمونه‌های پیش‌زمینه نیز می‌توانند جمع‌آوری و در نظر گرفته شوند. توصیه می‌شود همه نمونه‌ها مطابق با مدت زمان نمونه‌برداری پیشنهادی در جدول ۳ گرفته شوند. به محض اتمام نمونه‌برداری، پمپ مکش باید خاموش شده و داده‌های ثبت‌شده از ELPCI مطابق با دستورالعمل سازنده بررسی شود. توصیه می‌شود پس از تکمیل نمونه‌برداری هوا، بسترهای پلی‌کربناتی با دقت از همه مراحل نمونه‌بردار آبخاری خارج شوند و در محفظه‌هایی با محیط فیلتر متناسب برای آنالیزهای بعدی ذخیره شوند.

توصیه می‌شود برای هر دور نمونه‌برداری هوا، یک نمونه شاهد نیز جمع‌آوری شود. نمونه‌های شاهد باید به روشی یکسان، در همه مراحل نمونه‌برداری اصلی جمع‌آوری شوند. به‌منظور جمع‌آوری یک نمونه شاهد، توصیه می‌شود ELPCI در ورودی دارای یک فیلتر HEPA باشد تا از ورود ذرات به نمونه‌بردار جلوگیری شود. همه دیگر مراحل باقیمانده مشابه با نمونه‌برداری اصلی می‌باشند.

۹ روش اجرایی آنالیز

۹-۱ کلیات

آنالیز نمونه‌ها شامل آماده‌سازی بسترها برای نصب بر روی توری TEM، آنالیز میکروسکوپی نمونه و جمع‌آوری داده در غالب تصاویر ذره و طیف EDS می‌باشد. در آنالیز نمونه، ابتدا هر نمونه به‌منظور شناسایی نواحی‌ای که ذره به آن‌ها برخورد کرده با بزرگنمایی کم روبش می‌شود و سپس به‌وسیله EDS در بزرگنمایی‌های بیشتر آنالیز می‌شود. طیف EDS به‌منظور شناسایی نوع ذره و تعریف درصد کسری ذرات مورد نظر استفاده می‌شود.

۹-۲ آماده‌سازی بسترها

توصیه می‌شود بسترهای پلی‌کربناتی برای آنالیز TEM-EDS آماده و بر روی توری TEM مطابق با استاندارد ISO 10312 نصب شوند. بهتر است کمینه سه آماده‌سازی توری برای هر بستر، با تمرکز بر آماده‌سازی نواحی مرکزی بستر به‌منظور بیشینه کردن احتمال ربایش در مکان‌های برخورد ذرات بر روی توری، آماده شود. در شرایطی که امکان‌پذیر است، توصیه می‌شود از اطلاعات بصری مربوط به مکان ذرات در تهیه توری استفاده شود.

۳-۹ آنالیز نمونه

۱-۳-۹ شرایط ابزار دقیق

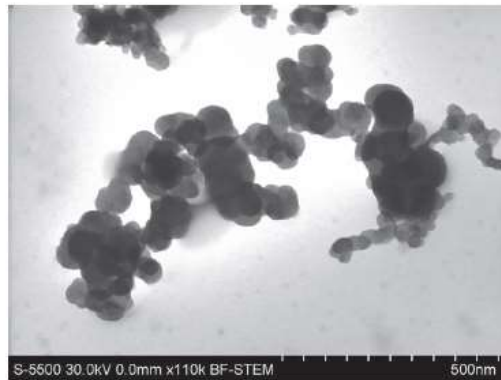
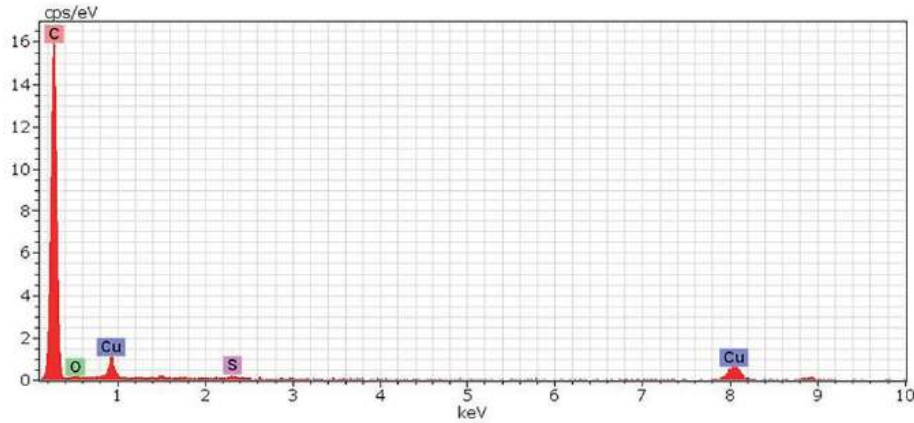
در شروع آنالیز نمونه‌ها، میکروسکوپ باید در بزرگنمایی کم (برای مثال $100\times$) به منظور روبش توری برای کیفیت انتقال و شناسایی مکان نقاطی که ذره به آن برخورد کرده، در داخل توری تنظیم شود. در حین آنالیز بزرگنمایی نقاطی که ذره به آن برخورد کرده بسته به اندازه ذرات متفاوت خواهد بود. توصیه می‌شود بزرگنمایی به گونه‌ای باشد که ده تا پانزده ذره در هر میدان شناسایی شود. تنظیمات TEM، مانند پرتو انرژی یا پوشش‌های نمونه مواردی هستند که برای آشکارسازی صحیح کربن در نظر گرفته می‌شوند.

۲-۳-۹ جمع‌آوری داده

به منظور آنالیز نمونه‌ها، در ابتدا توری، با بزرگنمایی کم برای شناسایی یک ناحیه مناسب با کیفیت انتقال بالا برای ارزیابی (برای مثال بستره دیگر قابل دیدن نیست و توری سالم باشد) روبش می‌شود. بعد از این ناحیه، دقیقاً در خارج نقاطی که ذره به آن برخورد کرده، ناحیه‌ای است که ذرات یا ساختارها (انبوهه‌ها و کلوخه‌ها) در کمترین تماس با یک تک‌لایه تمیز قرار دارند. اگر یک توری به‌طور مناسبی تمیز نباشد (برای مثال بستره باقیمانده که بر روی توری وجود دارد)، بهتر است توری مردود شده و یک توری جایگزین ارزیابی شود. پس از تصدیق قابلیت پذیرش توری و شناسایی نواحی که ذره به آن‌ها برخورد کرده، بهتر است به‌منظور شناسایی ده تا پانزده ذره یا ساختار در آن زمینه، میکروسکوپ در بزرگنمایی مناسب تنظیم شود. طیف EDS و تصاویر هر ساختاری (ذره اولیه، انبوهه‌ها یا کلوخه‌ها) که بطور کامل در آن زمینه هستند، بهتر است به صورت دستی گرفته شوند، و پیک‌های شناسایی شده در تطابق با استاندارد ISO 22309 باشند. طیف EDS باید از یک نقطه مرکزی در ساختار جمع‌آوری شود. تعیین مقدار غلظت‌های پیک ضروری نیست. توصیه می‌شود این فرایند تا رسیدن به دست کم ۱۰۰ ساختار آنالیز شده در کمینه ۷ زمینه تکرار شود. علاوه بر این، بهتر است برای هر زمینه، یک طیف پیش‌زمینه نیز در محلی بدون حضور ذرات، به‌منظور مشخصه‌یابی تاثیر بالقوه توری و پوشش، جمع‌آوری شود.

پس از جمع‌آوری طیف و تصاویر، توصیه می‌شود به‌منظور کمک به شناسایی ذره، هر طیف برای ترکیب‌بندی عنصری اولیه آنالیز شود. علاوه بر طیف EDS، ریخت‌شناسی بر پایه تصاویر نیز می‌تواند برای شناسایی استفاده شود. نمونه‌های شاهد از کربن سیاه و سیلیس بی‌شکل می‌تواند برای مقایسه با تصاویر جمع‌آوری شده به‌منظور تصدیق شناسایی ذرات انتخابی در تصویر، استفاده شود. برای مثال، ذرات دارای پیک‌های قوی کربن، در غیاب سایر سیگنال‌های شیمیایی (وقتی که طیف پیش‌زمینه در نظر گرفته می‌شود) و ریخت‌شناسی‌های سازگار با کربن سیاه، به‌عنوان کربن سیاه شناسایی می‌شوند (برای مثالی از طیف EDS و ساختار شناسایی شده به‌عنوان کربن سیاه به شکل ۱ مراجعه کنید). این روش امکان شناسایی کربن سیاه و سیلیس بی‌شکل را با استفاده از اطلاعات ریخت‌شناسی و شیمیایی خواهد داد، امکان آنالیز شیمیایی بدست آمده در هواسل را فراهم می‌کند. پس از این که کمینه ۱۰۰ ساختار از یک مرحله بر اساس نوع شناسایی شد، کسر هر نوع ذره (بر اساس ترکیب شیمیایی/ریخت‌شناسی) برای هر مرحله، بر مبنای

۱۰۰ ساختار محاسبه می‌شود. تعداد ۱۰۰ ساختار بر اساس الزامات روش NIOSH 7400 که بیان‌گر این است که ۱۰۰ ساختار برای مشخصه‌یابی توزیع انواع الیاف در یک نمونه هوا کافی است، در نظر گرفته شده است [NIOSH, 1994].



شکل ۱- طیف EDS (بالا) و تصویر میکروسکوپی (پایین) ذره شناسایی شده به‌عنوان کربن سیاه [4]

۴-۹ محاسبه غلظت هوا

پس از آنالیز میکروسکوپی همه نمونه‌ها و تعیین کسر ذرات شناسایی شده بر اساس نوع ذرات، غلظت هوای کربن سیاه و/یا سیلیس بی‌شکل می‌تواند با استفاده از فرمول ۱ محاسبه شود:

$$C_{mat,x} = F_{mat,x} \times C_{total,x} \quad (1)$$

که در آن:

$C_{mat,x}$ غلظت ماده مورد نظر در هوا در مرحله x نمونه‌بردار،

$F_{mat,x}$ کسر ذرات شناسایی شده به‌عنوان ماده مورد نظر در مرحله x نمونه‌بردار،

$C_{total,x}$ غلظت هوای کل همه ذرات در مرحله x نمونه‌بردار.

توصیه می‌شود غلظت هوای کل ذرات براساس تعداد برای هر اندازه انبارک از اندازه‌گیری ELPCI به‌دست آید. غلظت هوای ذرات گزارش شده به‌وسیله ELPCI به چگالی ذرات ماده مورد نظر بستگی دارد. اگر

اطلاعات چگالی ماده برای مواد مشخص مورد نظر در دسترس باشد، این اطلاعات باید استفاده شوند. در غیر این صورت، برای محیط‌های دارای گردوغبار مخلوط، چگالی ذره پیش‌فرض استفاده‌شده به‌وسیله ELPCI استفاده می‌شود. کسر ذرات برای هر نوع، از طریق نتایج میکروسکوپی تعیین می‌شود.

غلظت هوا بر اساس نوع ذرات برای هر گستره اندازه مورد نظر، به جز برای انبارک با بزرگ‌ترین اندازه، را می‌توان محاسبه کرد. برای محاسبه غلظت کل ذرات در نانومقیاس بر اساس نوع ذرات، فرمول ۲ باید استفاده شود:

$$C_{mat,nano} = \sum C_{mat,x} \quad \text{برای همه مراحل نانومقیاس} \quad (۲)$$

۱۰ عدم قطعیت‌ها و معیارهای عملکرد

عدم قطعیت اندازه‌گیری غلظت کربن سیاه یا سیلیس بی‌شکل بر اساس اندازه را می‌توان به عدم قطعیت‌های مرتبط با شمارش ذرات به‌وسیله ELPCI و/یا شناسایی ذرات به‌وسیله TEM/EDS نسبت داد. این عدم قطعیت‌ها به‌صورت کمی قابل بیان نیستند، اما بهتر است به ترتیب مطابق با زیربندهای ۱-۱۰ و ۲-۱۰ در نظر گرفته شوند.

۱-۱۰ شمارش ذرات به‌وسیله ELPCI

ELPCIs با ویژگی‌های دقیق مهندسی شده‌اند تا جداسازی ذرات براساس اندازه و اندازه‌گیری غلظت‌های ذرات به‌طور مناسبی حاصل شود. در یک نمونه‌بردار آبخاری الکتریکی فشار پایین، جداسازی بر اساس اندازه با کنترل دقیق فشار داخلی انجام می‌شود، که امکان جداسازی بر اساس اندازه از طریق ضربه‌زدن به مراحل ستون را می‌دهد. پایش در لحظه فشار در هنگام نمونه‌برداری و حفظ فشار در گستره مشخص‌شده توسط سازنده باعث اطمینان از جداسازی براساس اندازه مطابق با پیش‌بینی سازنده می‌شود. برای ELPCIs که به‌درستی در شرایط عملیاتی حفظ شده و به‌درستی کار می‌کنند، عدم قطعیت مربوط به انحراف فشار در نظر گرفته نمی‌شود. در شرایطی که در حین نمونه‌برداری، اندازه‌گیری فشار از ویژگی‌های اعلامی توسط سازنده منحرف می‌شود، بهتر است در تفسیر شمارش ذره بر اساس اندازه احتیاط کرد.

علاوه بر جداسازی براساس اندازه، بار ذره عاملی کلیدی در شمارش ذره است، چرا که در حال حاضر اندازه‌گیری اصلی برای تعیین تعداد ذرات در هر مرحله است. ذرات به محض ورود به ELPCI، باردار می‌شوند. بسته به مرحله‌ای که ذره در آن می‌نشیند، نرم افزار ELPCI جریان الکتریکی شناسایی‌شده در آن مرحله را منظور می‌کند که نشان‌دهنده حضور ذره در آن مرحله است. ایجاد دقیق یک بار مبنا در مرحله مورد نظر، برای تعیین دقیق تغییرات جریان الکتریکی براساس تأثیر برخورد ذرات لازم است. حفظ الکترومتر در گستره مشخصات پیشنهادی، قبل از نمونه‌برداری (به‌عنوان مثال صفر کردن الکترومتر) موجب کاهش عدم قطعیت مرتبط با تأثیر جریان الکتریکی پس‌زمینه می‌شود. بدون صفر کردن صحیح الکترومتر، ممکن است شمارش ذره به‌وسیله ELPCI بیشتر از حد تخمین‌زده شود.

علاوه بر این، به دلیل اینکه ELPCI جداسازی را براساس قطر آیرودینامیکی انجام می‌دهد، و تمام فرضیات مربوط به بار و جریان الکتریکی بر مبنای ذرات کروی است، موادی که از رفتار آیرودینامیک کره‌ها انحراف داشته باشند، ممکن است حامل مقدار بار بیشتر و یا کمتری نسبت به ذره کروی باشند و بنابراین در هر مرحله تعداد ذرات بیشتر از حد یا کمتر از حد تخمین زده شود. مقایسه نتایج حاصل از یک ELPCI با دیگر تجهیزات شمارش ذره می‌تواند اطلاعاتی در رابطه با دقت شمارش ذره براساس اندازه برای مواد مشخص را فراهم کند. این چنین مقایسه‌ای برای کربن سیاه و سیلیس بی‌شکل نشان داده است که برای ذرات با قطر آیرودینامیکی ۳۰ nm یا بزرگتر، شمارش ذره به وسیله ELPCI با آنچه که از طریق دیگر تجهیزات تخمین زده می‌شود، مشابه است. بهتر است عدم قطعیت اندازه‌گیری حاصل از واسنجی ELPCI در نظر گرفته شود.

در نهایت، اگرچه ELPCI در حال حاضر به‌عنوان یکی از تجهیزات در دسترس برای شمارش ذرات بر اساس اندازه و با قابلیت جمع‌آوری نمونه‌ها برای آنالیزهای بعدی به‌منظور برآوردن اهداف این آنالیز است، اما نرخ جریان هوای موجود در فشارهای بالا در نمونه‌بردار، ممکن است سبب بازجهش ذرات کلوخه‌شده به مراحل پایین‌تر شود، که این موضوع منجر به غلظت بیشتر ذرات در مراحل پایین‌تر می‌شود. در شرایطی که راه‌کارهایی به‌منظور کاهش بازجهش ذرات در شرایط استفاده از گریس هیدروکربنی در مراحل بالاتر انجام می‌شود، این پدیده همچنان ممکن است رخ دهد. به هر حال از آنجا که بازجهش یا کلوخه‌ای شدن ذرات اجتناب‌ناپذیر است، غالباً نتایجی بیشتر از حد مواجهه در محیط تولیدی به‌دست می‌آیند، و نتایج کمتر از حد نیستند. از همین رو هر نتیجه‌گیری که بر اساس این نتایج اتخاذ شود، همچنان محافظ سلامت است.

۱۰-۲ آنالیز ذره با استفاده از TEM/EDS

شناسایی نوع ذره که در هر مرحله برای محاسبه غلظت هوای خاص هر ماده بر اساس گستره اندازه استفاده می‌شود، باید با استفاده از TEM/EDS انجام شود. منابع عدم قطعیت در این بخش از آنالیز شامل موارد زیر است:

- بازدهی انتقال ذرات به توری؛ اگر بازدهی انتقال ذرات تحت تأثیر ترکیب ذرات باشد، نسبت پیش‌بینی‌شده انواع ذره در این آنالیز نمی‌تواند نماینده نمونه صحیح باشد. فرض می‌شود که احتمال تغییر بازدهی انتقال بر اساس ترکیب ذره، پایین بوده و در نتیجه یک منبع بسیار جزئی در عدم قطعیت است.

- مشخصه شیمیایی ذرات بر روی توری، مطابق با استاندارد ISO/TS 10798، مشخصه‌ها می‌تواند متاثر از چندین پارامتر شامل موارد زیر باشند:

- تفکیک ضعیف بین پیک‌ها در طیف EDS.

- تداخل بین اجزای توری (به‌عنوان مثال پوشش کربن). مقایسه با طیف پیش‌زمینه توری می‌تواند این عدم قطعیت را کاهش دهد.

- مداخله‌گرهایی از ذراتی با شیمی و ریخت‌شناسی مشابه. پس از معلوم شدن، توصیه می‌شود قبل از نمونه‌برداری، هرگونه مداخله‌گر بالقوه شناسایی و در صورت امکان کنترل شود تا این عدم قطعیت کاهش یابد.

- کلوخه‌شدن ذرات بر روی بستره بعد از رسوب کردن. استفاده از بستره‌های پلی‌کربناتی، که بار ساکن فراوانی دارند، ممکن است باعث جابه‌جایی ذرات یا کلوخه شدن آن‌ها پس از رسوب کردن روی بستره شود. اگرچه این کلوخه‌ای شدن پس از رسوب کردن لزوماً بر شمارش ذرات تأثیر نمی‌گذارد، اما تجمع غیرهمگن ذرات با شیمی‌های مختلف ممکن است چالش‌هایی را در شناسایی ذرات ایجاد کند.

۱۱ گزارش آزمون

گزارش آزمون باید حداقل شامل اطلاعات زیر باشد:

الف- ارجاع به این استاندارد ملی (یعنی INSO 22999:2021)؛

ب- شناسایی نمونه؛

پ- محل جمع‌آوری نمونه؛

ت- تاریخ و زمان نمونه‌برداری و اطلاعات مورد نیاز در نمونه‌برداری؛

ث- هویت آزمونگر؛

ج- همه جزئیاتی که در این استاندارد مشخص نشده یا اختیاری بوده است؛

چ- تجهیزات و شرایط آزمایشگاهی؛

ح- شرح الگوهای محاسبه غلظت کربن سیاه و/یا سیلیس بی‌شکل؛

خ- خلاصه‌ای از نتایج آنالیز شامل شناسایی نمونه، اندازه/مرحله انبارک، شمارش کل ذرات (برحسب $\#/cm^3$)، درصد مشخص شده بر اساس نوع ذره و غلظت هوا بر اساس نوع ذره (برحسب $\#/cm^3$)؛ و

د- داده‌های تکمیلی از جمله تصاویر TEM و طیف EDS برای دست کم ۱۰ ذره نماینده در هر مرحله.

پیوست الف

(آگاهی‌دهنده)

مروری بر مطالعه موردی

روش‌شناسی شرح داده‌شده در این استاندارد، در دو مرکز تولید لاستیک چرخ برای ارزیابی غلظت کربن سیاه و سیلیس بی‌شکل در هوا هنگام مخلوط کردن ترکیبات لاستیک چرخ، به‌عنوان تلاشی برای آگاهی بیشتر در مورد مواجهه شغلی بالقوه اعمال شده است. جزئیات این اجرا در کریدر و همکاران [4] آورده شده است، اما در این پیوست به‌صورت خلاصه به آن اشاره شده است.

چهار نمونه هوا با استفاده از یک دستگاه ELPCI در دو مرکز تولید لاستیک چرخ جمع‌آوری شده است. نمونه‌ها در منطقه اختلاط، در نزدیکی محلی که کارگران در حال وارد کردن مواد اولیه به مخلوط‌کن پرتابه‌ای بوده‌اند، جمع‌آوری شده‌اند. در هر یک از این مراکز تولید، دو نمونه هوا هنگامی که مخلوط لاستیک، حاوی کربن سیاه به‌عنوان پرکننده اولیه بوده و دو نمونه هوا هنگامی که مخلوط لاستیک، حاوی سیلیس بی‌شکل به‌عنوان پرکننده اولیه بوده، جمع‌آوری شده‌اند. مدت زمان نمونه‌برداری برای همه نمونه‌ها ۱۰ min بوده است. بسترهای پلی‌کربناتی، که به‌عنوان محیط جمع‌آوری در ELPCI استفاده شده بودند، به توری‌های TEM منتقل و به ترتیب زیر میکروسکوپ الکترونی عبوری روبشی (STEM) و EDS از نظر ریخت‌شناسی و ترکیب‌بندی عنصری ارزیابی شده‌اند. تقریباً ۱۰۰ ساختار در هر اندازه‌انبارک آنالیز شده و بر اساس این ویژگی‌ها، ذرات تحت عنوان کربن سیاه، سیلیس بی‌شکل یا «دیگر» شناسایی شده‌اند. علاوه بر این، غلظت‌های تعداد کربن سیاه و سیلیس بی‌شکل بر اساس اندازه، بر مبنای کسر نسبی کربن سیاه و سیلیس بی‌شکل در هر مرحله به‌وسیله EDS و غلظت کل ذرات از ELPCI تعیین شده است.

کربن سیاه و سیلیس بی‌شکل به‌عنوان نوع ذرات غالب در هر دو مرکز تولیدی بوده‌اند. کربن سیاه ۵۳/۹٪ ساختارها را در همه مراحل و ۵۴/۳٪ ساختارها را در مراحل نانومقیاس تشکیل می‌دهند. در حالی که سیلیس بی‌شکل به‌ترتیب ۳۱/۴٪ و ۴۳/۴٪ ساختارها را در همه مراحل و مراحل نانومقیاس تشکیل می‌دهند. غلظت‌های تخمینی ساختارهای کربن سیاه ($8897-77587 \text{ \#/cm}^3$) و سیلیس بی‌شکل ($355-22170 \text{ \#/cm}^3$) در نانومقیاس، بسته به مراکز تولیدی تحت آزمون و ماده پرکننده اولیه در مخلوط لاستیک چرخ، گستره وسیعی را شامل می‌شوند. با این حال، بر مبنای اطلاعات محدود در مورد خطرات مرتبط با نانوذرات این مواد، غلظت اندازه‌گیری‌شده مخاطرات مواجهه با مواد، در این مطالعه بسیار کمتر از «سطح اثر نامطلوب بر اساس ذره»^۱ برای هر دو ماده بوده است، بنابراین وجود ریسک برای کارگران غیرمحمول است.

1- Particle-based No-Observable Adverse Effect Levels

کتابنامه

- [1] Dekati, 2011. ELPI + User Manual Version 1.14. Dekati, Ltd. Tampere, Finland.
- [2] Gordon SC, Butala JH, Carter JM, Elder A, Gordon T, Gray G, Sayre PG, Schulte PA, Tsai CS, West J (2014) Workshop report: Strategies for setting occupational exposure limits for engineered nanomaterials. *Regulatory Toxicology and Pharmacology*; 68: 305-11.
- [3] Hansen SF, & Baun A (2012) European regulation affecting nanomaterials — Review of limitations and future recommendations. *Dose Response*; 10: 364-83.
- [4] Kreider M.L., Cyrs W.D., Tosiano M.A., Panko J.M. 2015. Evaluation of quantitative exposure assessment method for nanomaterials in mixed dust environments: Application in tire manufacturing facilities. *Ann Occup Hyg*. Advance online publication, July 23, 2015. doi: 10.1093/annhyg/mev052.
- [5] van Broekhuizen P, & Dorbeck-Jung B (2013) Exposure limit values for nanomaterials — Capacity and willingness of users to apply a precautionary approach. *J Occup Environ Hyg*; 10: 46-53.
- [6] NIOSH. 1994. Asbestos and Other Fibers by PCM. Method 7400.